

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000401

International filing date: 17 January 2005 (17.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 002 477.4
Filing date: 16 January 2004 (16.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 June 2005 (14.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

24.04.2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 002 477.4

Anmeldetag: 16. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: Süd-Chemie AG, 80333 München;
Viessmann Werke GmbH & Co KG,
35107 Allendorf/DE.

Bezeichnung: Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff

IPC: C 01 B 3/38

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. März 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

DIPL.-ING. R. SPLANEMANN
DIPL.-CHEM. DR. B. REITZNER
DIPL.-ING. K. BARONETZKY
DR. M. WESTENDORP, M. PHIL. (CANTAB)

RECHTSANWÄLTIN M. KNITTER, LL.M.

D-80469 MÜNCHEN 16. Januar 2004
RUMFORDSTRASSE 7
TELEFON: +49(0)89-24 2110 - 0
TELEFAX: +49(0)89-24 2110 20

Süd-Chemie AG
Lenbachplatz 6
80333 München

und

Viessmann Werke GmbH & Co. KG
Viessmannstraße 1
35107 Allendorf

UNSERE AKTE: 4465-I-22.195

IHR ZEICHEN:

PATENTANMELDUNG

Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, mit einer Dampfreformierstufe, mindestens einer Konvertierungsstufe (Shift-Stufe) und einer Feinreinigungsstufe.

Die Vorrichtung dient im Verbund mit einer Brennstoffzelle, beispielsweise einer Polymermembran (PEM)-Brennstoffstelle zur Strom- und Wärmeerzeugung, wobei der erzeugte Wasserstoff in der Brennstoffzelle auf bekannte Weise umgesetzt wird. Derartige Anlagen werden sowohl im stationären Bereich als auch mobil (bei Kraftfahrzeugen) eingesetzt.

Eine derartige Vorrichtung ist in der WO 03/080505 A1 (PCT/DE 03/00968), die auf die deutschen Patentanmeldungen 102 13 326.3 und 102 40 953.6 und das deutsche Gebrauchsmuster 202 11 546.1 zurückgeht, beschrieben.

Sie enthält

- a. eine beheizte Dampfreformierstufe, mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformer-Produkte;
- b. mindestens eine der Dampfreformierstufe nachgeschaltete Stufe zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shiftstufe); und
- c. eine der(den) Konvertierungsstufe(n) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte.

Diese Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Konvertierungsstufe(n) und die Feinreinigungsstufe ebenfalls als Hohlkörper mit einem Ringraum zur Aufnahme der entsprechenden Katalysatoren ausgebildet sind.

Bei dieser Vorrichtung wurden für die Shiftstufe(n) und die Feinreinigungsstufe getrennte Katalysator-Hohlkörper verwendet, was nicht nur die Fertigungskosten erhöht, sondern auch das Bauvolumen vergrößert.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu beheben, wobei überraschenderweise gefunden wurde, dass die

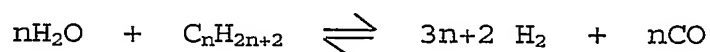
Shift-Stufe und die Feinreinigungsstufe als einheitlicher Hohlkörper ausgeführt werden können.

Die Erfindung betrifft somit eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, enthaltend

- a. eine beheizte Dampfreformierstufe mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformer-Produkte;
- b. mindestens eine der Dampfreformierstufe nachgeschaltete Stufe zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shift-Stufe); und
- c. eine der (den) Shift-Stufe(n) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte durch selektive Methanisierung.

Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Shift-Stufe und die Feinreinigungsstufe als einheitlicher Hohlkörper (exotherme Katalysatorstufe) ausgebildet ist.

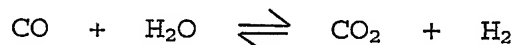
In der Dampfreformierstufe (a) findet eine endotherme Reaktion entsprechend der Gleichung



statt. Die Temperatur in der Dampfreformierstufe beträgt im Allgemeinen etwa 500 bis 800°C, vorzugsweise etwa 600°C. Der bevor-

zugte Kohlenwasserstoff ist Methan ($n = 1$); es können aber auch höhere, noch verdampfbare Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die im Benzinbereich ($n = 6$ bis 8) liegen. Statt der Kohlenwasserstoffe können auch andere organische Verbindungen, wie Methanol, verwendet werden. Bei einem Wasserdampfüberschuss wird in der Reformierstufe bereits ein Teil des Kohlenmonoxids in Kohlendioxid umgewandelt. Unter dem Begriff "weitere Reformer-Produkte" versteht man Kohlendioxid und nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe.

In der Shift-Stufe (b) findet folgende exotherme Reaktion statt:



Obwohl die Shift-Stufe (b) in eine Hochtemperatur-Shift-Stufe (Temperaturbereich 230 bis 300°C) und in eine getrennte Tieftemperatur-Shift-Stufe (180 bis 220°C) unterteilt werden kann, wird erfindungsgemäß nur eine einzige Shift-Stufe verwendet, die vorzugsweise im Bereich von 190 bis 300°C gefahren wird. Der CO-Gehalt nach der Shift-Stufe beträgt etwa $0,4$ bis $1,0$ Vol.-%. Als Katalysatoren in der Shift-Stufe können verwendet werden: Pt auf TiO_2 und/oder ZrO_2 und/oder CeO_2 (allgemein vierwertige Metalle) und/oder CuO/ZnO .

Ähnliche Katalysatoren sind in der US-Patentanmeldung 10/108 814 beschrieben. Diese Katalysatoren enthalten im Allgemeinen ein

- (a) erstes Übergangsmetall, ausgewählt aus einem Metall der Gruppen VIII und IB Rhenium, Cadmium oder einer Kombination dieser Metalle;

- (b) einen Übergangsmetall-Promotor; und
- (c) ein Ceroxid enthaltendes Trägermaterial, wobei das Übergangsmetall auf dem Trägermaterial imprägniert ist, um einen mit dem Übergangsmetall imprägnierten Träger zu bilden und dieser imprägnierte Träger mit dem Promotor imprägniert ist, um den Katalysator zu bilden.

Das erste Übergangsmetall kann aus Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Rhenium, Cadmium oder einer Kombination dieser Metalle ausgewählt sein und in Konzentrationen von bis zu etwa 20 Gew.-% vorliegen.

Der Promotor kann aus Lithium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Titan, Vanadium, Niob, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber Osmium, Iridium, Platin, Gold oder einer Kombination dieser Metalle ausgewählt sein und in Konzentrationen bis zu etwa 20 Gew.-% vorliegen.

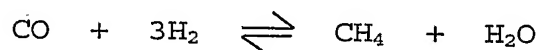
Der Katalysator kann ferner Zusätze aus der Gruppe Gadolinium, Samarium, Zirkon, Lithium, Cäsium, Lanthan, Mangan, Titan oder Kombinationen dieser Zusätze enthalten, die in Konzentrationen von bis zu etwa 90 Gew.-% vorliegen können.

Das Trägermaterial kann zusätzlich Zirkon in Mengen bis zu etwa 80 Gew.-% enthalten, wobei das Trägermaterial ein Cer-Zirkon-Oxid mit etwa 3 Ceratomen pro Zirkonatom darstellen kann.

Das Trägermaterial kann eine Oberfläche von etwa 50 bis 150 m²/g haben.

Der Katalysator kann dadurch hergestellt werden, dass das Trägermaterial mit einer Lösung einer Verbindung des ersten Übergangsmetalls imprägniert und das Lösungsmittel entfernt wird, worauf das imprägnierte Material calciniert wird.

Da das Gasgemisch am Ausgang der Shift-Stufe noch etwas Kohlenmonoxid enthält, findet anschließend an diese Stufe eine Feinreinigungsstufe durch selektive Methanisierung des CO nach der Reaktionsgleichung



statt. Nach dieser (exothermen) Reaktion wird der Kohlenmonoxidgehalt im Allgemeinen auf < 100 ppm herabgesetzt. Die Temperatur in der Feinreinigungsstufe (c) beträgt etwa 200 bis 250°C.

Als Katalysatoren in der Feinreinigungsstufe (c) werden vorzugsweise die bekannten Methanisierungskatalysatoren verwendet, z.B. Ruthenium auf unterschiedlichen Metalloxid-Trägern (z.B. Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 und/oder Zeolithe).

Es können aber auch z.B. die in der US-Patentanmeldung 60/516,230 beschriebenen Methanisierungskatalysatoren verwendet werden. Diese Katalysatoren enthalten auf einem Träger, wie einem kristallinen Aluminosilicat (z.B. einem Molekularsieb, β -Zeolith, Mordenit, Faujasit), Aluminiumoxid, Ceroxid, Titanoxid und Kombinationen hiervon, ein Metall, das in der Lage ist, eine Metall-Carbonyl-Spezies zu bilden, z.B. Ruthenium, Rhodium, Platin, Palladium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kobalt, Blei, Zinn, Silber, Iridium, Gold, Kupfer, Mangan, Zink, Zirkon, Molybdän, oder

deren Gemische. Die Katalysatoren können auch inerte Bindemittel, wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 und/oder Pseudo-Boehmit, enthalten.

Das bei der selektiven Methanisierung gebildete Methan stört beim Einsatz in einer Brennstoffzelle nicht. Der CH_4 -Gehalt beträgt einschließlich des in der Reformierstufe nicht umgesetzten Methans etwa 1 bis 4 Vol.-%.

Die einheitliche, gemeinsame Shift-Stufe/selektive Methanisierungsstufe wird nachstehend der Einfachheit halber als "exotherme Katalysatorstufe" bezeichnet. Die verwendeten Hohlkörper sind vorzugsweise Hohlzylinder. Es können aber auch Hohlkörper mit beispielsweise dreieckigen oder rechteckigen Hohlquerschnitten verwendet werden. Dadurch, dass die in der einheitlichen exothermen Katalysatorstufe verwendeten Katalysatorkörper bevorzugt als Hohlzylinder mit einem Ringraum ausgebildet sind, bildet sich über dem Durchströmungsquerschnitt der einheitlichen exothermen Katalysatorstufe ein im Wesentlichen isothermes, radiales Temperaturprofil aus, da bei gleicher Strömungsquerschnittsfläche, verglichen mit der eines vollzylindrischen Katalysatorkörpers, der Abstand zwischen den Randbereichen deutlich geringer ausfällt.

Die Temperaturverteilung in der hohlzylindrischen Katalysatorstufe ist in radialer Richtung günstiger, d.h. der Temperaturgradient ist wesentlich kleiner als bei herkömmlichen Vollzylindern. Da für den Betrieb der Brennstoffzelle in den Katalysatorstufen ferner nur geringe Temperaturfenster zugelassen werden können, da anderenfalls der Kohlenmonoxidanteil zu stark ansteigen würde, ist diese Katalysatorkonfiguration besonders gut geeignet.

Als Heizvorrichtung in der Dampfreformierstufe wird vorzugsweise ein Brenner verwendet, der zweckmäßig zentral im Hohlzylinder der Reformstufe angeordnet ist.

Vorzugsweise beträgt die Querschnittsdicke des hohlzylindrischen Katalysatorkörpers in der einheitlichen exothermen Katalysatorstufe etwa 2 bis 20% des Außendurchmessers des Hohlzylinders.

Der Katalysator in der einheitlichen exothermen Katalysatorstufe ist vorzugsweise in einer Wabenstruktur angeordnet. Hierbei können z.B. keramische Waben verwendet werden. Vorzugsweise sind die Katalysatoren auf einer Strömungskanäle begrenzenden (korrigierten) Metallfolie angeordnet.

Zur weiteren Vergleichmäßigung des radialen Temperaturprofils der hohlzylindrischen exothermen Katalysatorstufe und zur Verbesserung des Stoffaustausches innerhalb des Hohlzylinders sind in der die Strömungskanäle begrenzenden Metallfolie zwischen den einzelnen Strömungskanälen vorzugsweise Perforationen vorgesehen. Dies bewirkt, dass die Gasgemische in der gemeinsamen Katalysatorstufe nicht nur axial, sondern zum Temperatúrausgleich auch in gewissen Grenzen quer durch die Katalysatorstufen strömen können. Die Perforationen bewirken eine Erhöhung der Turbulenz, so dass die Gasgemische im Innenbereich des Hohlzylinders mit den Gasgemischen in dessen Außenbereich, die eine etwas andere Zusammensetzung haben, gut durchgemischt werden.

Die Hauptströmungsrichtung des Wasserstoffs und der Reformer-Produkte innerhalb des Hohlkörpers ist vorzugsweise im Wesentlichen parallel zu dessen Achse orientiert.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform besteht ferner darin, dass im Inneren des Hohlkörpers der exothermen Katalysatorstufe mindestens ein Strömungskanal vorgesehen ist, der vorzugsweise einen Ringraum darstellt, durch den die aus der Katalysatorstufe kommenden gasförmigen Produkte strömen. Hierbei findet ein Wärmeaustausch mit dem in die Reformierstufe strömenden Kohlenwasserstoff statt, wodurch die in der exothermen Katalysatorstufe entstehende exotherme Wärme gleichmäßig abgeführt wird, so dass das Temperaturgefälle auch in der axialen Richtung geringer wird.

Vorzugsweise ist zwischen der exothermen Katalysatorstufe und der Dampfreformierstufe ein indirekter Wärmeaustauscher vorgesehen, durch den das für die Dampfreformierung erforderliche Wasser im Gegenstrom zu dem aus der exothermen Katalysatorstufe kommenden gasförmigen Produkte geführt wird.

Die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe wird als ein einziger Hohlkörper, vorzugsweise als Ringwabe ausgeführt, vorzugsweise mit einem von außen umschließenden Strömungszuführungsgehäuse für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufen.

In Figur 1 ist die erfindungsgemäße Vorrichtung im Längsschnitt (ohne umlaufende Kanten) als Prinzipskizze dargestellt. Figur 2 zeigt einen Querschnitt durch die Anordnung von Figur 1.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung umfasst eine Reformierstufe 1. Zur chemischen Aufbereitung, d.h. zur Verminderung des Kohlenmonoxidgehalts der Reformier-Produkte, ist der Reformierstufe 1 eine gemeinsame exotherme Katalysatorstufe nachgeschaltet, wobei der Teil 2 eine Shift-Stufe und der Teil 3 eine Gasreinigungsstufe durch selektive Methanisierung darstellt.

Im Hohlraum der hohlzylinderförmigen Katalysatorstufe 2, 3 ist ein Strömungskanal 5 vorgesehen. Durch den Strömungskanal 5 werden die gasförmigen bzw. verdampfbaren Kohlenwasserstoffe in Pfeilrichtung zur Vorwärmung entgegen der Strömungsrichtung der Reformier-Produkte geführt, d.h. die an der gemeinsamen Katalysatorstufe 2, 3 bei den exothermen Reaktionen anfallende Wärme wird direkt dazu verwendet, um die Reformier-Edukte zu erwärmen. Der Strömungskanal 5 kann auch als Ringkanal ausgebildet sein (nicht dargestellt). Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass die Kohlenwasserstoffe gleichmäßiger erwärmt werden.

Zur Trennung des hohlzylindrischen Reformerraums vom Strömungskanal 5 ist eine Trennwand 7 vorgesehen, d.h. das Kohlenwasserstoffgas tritt über den schematisch dargestellten Anschluss 8 in die Reformierstufe 1 ein.

Um schließlich auch das für die Reformierreaktion erforderliche Wasser vorzuheizen, sind zwischen den Stufen 1 und der Katalysatorstufe 2, 3 Wärmetauscher 6 (beispielsweise Wendelrohrwärmetauscher) vorgesehen, die einerseits vom Prozesswasser durchströmt werden und die andererseits thermisch mit dem Strömungskanal 5 in Verbindung stehen.

Die exotherme Katalysatorstufe 2, 3 enthält vorzugsweise ein sie von außen umschließendes Strömungszuführungsgehäuse 10 für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufe, wobei das Kühlmedium vorzugsweise Wasser oder einen Kohlenwasserstoff darstellt, die in Dampfform der Dampfreformierstufe zuführbar sind. Die Verwendung eines Strömungszuführungsgehäuses ist nicht auf die vorstehend beschriebene Vorrichtung beschränkt, sondern kann auch in bekannten Vorrichtungen, bei denen die Katalysatorstufe

als Vollkörper ausgebildet ist, verwendet werden, um den axialen Temperaturgradienten zu minimieren.

Durch das Kühlmedium wird die auf der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe entstehende Wärme abgeführt, was den zusätzlichen Vorteil mit sich bringt, dass die in der Katalysatorstufe anfallende Wärme gezielt abgeführt werden kann und nicht nutzlos an die Umgebung abgegeben wird. Aufgrund der Außenmantelkühlung ergibt sich eine erhebliche Vergleichmäßigung des axialen Temperaturprofils.

Vorzugsweise weist das Strömungszuführungsgehäuse 10 Zu- und Abfuhranschlüsse für das Kühlmedium auf und ist wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Durchströmungsrichtung innerhalb der Katalysatorstufe ausgebildet.

Ferner können wahlweise dem Strömungszuführungsgehäuse 10 wahlweise Wasser und/oder Kohlenwasserstoffe zugeführt werden, die für die Reformierstufe vorerhitzt werden.

Ferner können an den Zu- und/oder Abfuhranschlüssen des Strömungszuführungsgehäuses 10 Regeleinrichtungen zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums vorgesehen sein.

Nach einem Teilaspekt ist Gegenstand der Erfindung die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe. Diese enthält mindestens eine Stufe zur katalytischen Konvertierung eines Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shift-Stufe) und eine der Shift-Stufe nachgeschaltete Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des Restmonoxidgehaltes der Konvertierungsprodukte durch selektive Methanisierung; diese Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Shift-Stufe und

die Feinreinigungsstufe (gemeinsame exotherme Katalysatorstufe) als einheitlicher Hohlkörper ausgebildet ist. Die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe kann isoliert angewendet werden, wenn das eingesetzte wasserstoffhaltige Gas nicht in einer Reformierstufe, sondern auf andere Weise (z.B. durch Elektrolyse) erzeugt wurde.

Die Aufbringung der Katalysatorkomponenten auf den Hohlkörper erfolgt im Allgemeinen wie folgt:

Die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe wird als ein einziger Hohlkörper, vorzugsweise als Ringwabe ausgeführt, vorzugsweise mit einem von außen umschließenden Strömungszuführungsgehäuse für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufen. Weiterhin kann eine Innenkühlung verwendet werden.

Die vorzugsweise aus Metall bestehende Ringwabe wird von den beiden Enden zur Mitte hin mit Suspensionen von zwei verschiedenen Katalysatoren (wash-coat) beschichtet.

Nach der üblichen Arbeitsweise treten gewisse Probleme auf. Die beiden Katalysatoren haben normalerweise verschiedene Betriebs- und Calciniertemperaturen. Außerdem gibt es zwei Methoden, beschichtete Katalysatoren herzustellen. Die erste Methode beruht darauf, erst den Träger zu beschichten und die aktive Komponente (z.B. Edelmetall) durch Imprägnieren aufzubringen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass alles Edelmetall auch zugänglich ist. Der Nachteil ist, dass beim Trocknen der Edelmetalllösung nach dem Imprägnieren die aktive Komponente noch wandern kann. Dies bringt insbesondere bei zwei Katalysatoren in einer Wabe besondere Probleme mit sich. Die zweite Methode beruht darauf, zuerst einen fertigen Katalysator einschließlich der aktiven Komponente

(z.B. Edelmetall) in Pulverform herzustellen und dann daraus eine Suspension als wash-coat herzustellen und mit dieser den Wabenträger zu beschichten. Hierbei wird aber die Edelmetallkomponente zum Teil durch den Träger verdeckt und steht somit nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung.

Diese Schwierigkeiten können bei der Abfolge einer Shift-Reaktion und einer selektiven Methanisierung auf folgende Weise umgangen werden.

Es sollen solche Katalysatoren und Reaktionsbedingungen gewählt werden, bei denen die Austrittstemperatur aus der zuerst stattfindenden Shift-Reaktion im Wesentlichen der Eingangstemperatur der selektiven Methanisierung entspricht. Für die Methanisierung kommen aufgrund der geforderten hohen Aktivität hauptsächlich Ruthenium-Katalysatoren in Frage. Für diese gilt, dass oberhalb 250°C die Methanisierung von CO₂ zu stark wird, wodurch eine selektive Methanisierung schwierig wird. Der Shift-Katalysator sollte also noch bei 250°C arbeiten, und die höhere Calcinier-temperatur des Ruthenium-Katalysators aushalten. Aus der Literatur ist eine Vielzahl von Platin-Katalysatoren für die Shift-Reaktion auf verschiedenen Trägern, wie TiO₂, ZrO₂, CeO₂ und Mischoxiden bekannt (Appl. Catal. B Environmental, 15, (1998), 107-114 oder WO 00/66486 oder WO 00/54879 oder EP 1 046 612 A1).

Es wurde gefunden, dass ein Pt/Re-Katalysator auf TiO₂ oder einem Mischoxid aus ZrO₂ und CeO₂ diese Aktivitätsanforderungen erfüllt (WO 00/54879). Dieser Katalysator ist sehr aktiv bis 240°C und erreicht CO-Werte unter 0,7%. Außerdem kann dieser Katalysator bei höheren Temperaturen (über 500°C) calciniert werden, im Gegensatz zu Cu/Zn-Katalysatoren, die dann einen beträchtlichen Teil ihrer Aktivität verlieren.

Durch eine geeignete Auswahl der Katalysatoren und der Beschichtungsmethode kann also auf einer einzigen Metallwabe eine Shift-Stufe und eine selektive Methanisierungsstufe hergestellt werden.

Im Einzelnen wird zunächst eine Suspension des Trägermaterials (TiO_2 oder Zr/CeO_2 -Mischoxid) in Wasser hergestellt. Die Metallwabe wird zum Teil in diese Suspension getaucht und danach von dem Ende her ausgeblasen, das nicht eingetaucht war. Dadurch wird erreicht, dass die Beschichtung nur einen Teil der Kanäle bedeckt. Anschließend wird calciniert. Danach wird die Wabe wieder bis zur gleichen Höhe in eine Platin-Rheniumlösung getaucht und die Beschichtung damit imprägniert. Nach dem Trocknen wird erneut calciniert. Die Wabe ist nun bis zu einer bestimmten Höhe mit einem Shift-Katalysator beschichtet. Das Verhältnis der Raumgeschwindigkeiten der beiden katalytischen Stufen bestimmt das Höhenverhältnis beim Eintauchen. Bei gleichen Raumgeschwindigkeiten für die Shift-Reaktion und die selektive Methanisierung wird genau bis zur Mitte hin mit dem Shift-Katalysator beschichtet.

Nun wird ein Pulverkatalysator zur selektiven Methanisierung hergestellt. Hierzu eignen sich Ruthenium auf oxidischen Trägern wie TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Zeolithen oder Mischungen aus diesen Oxiden. Beispielsweise kann auf die diesbezügliche Offenbarung der US-Patentanmeldung 60/516,230 verwiesen werden (vgl. oben). Aus diesem rutheniumhaltigen Oxidpulver wird nun wieder eine wässrige Suspension hergestellt und die Wabe umgedreht in die Suspension eingetaucht, so dass der bisher unbeschichtete Teil der Wabe benetzt wird. Die Wabe wird wieder so ausgeblasen, dass kein Ruthenium-Katalysator in den Teil der Wabe geblasen wird,

der bereits mit dem Shift-Katalysator belegt ist. Dann wird die Wabe von der Seite her ausgeblasen, die bereits mit Shift-Katalysator belegt ist. Anschließend wird calciniert.

Auf diese Weise erhält man eine Metallwabe, die beide exothermen Reaktionsstufen zur Reinigung von Wasserstoff auf weniger als 100 ppm CO enthält. Der Kostenvorteil ist offensichtlich; es muss für zwei katalytische Stufen nur eine Metallwabe hergestellt werden.

Das nachstehende Beispiel erläutert die Herstellung der einheitlichen exothermen Katalysatorstufe.

Beispiel

Die einheitliche exotherme Katalysatorstufe, die aus einer Shift-Stufe und einer Stufe der selektiven Methanisierung besteht, wird als Ringwabe ausgeführt. Die Metallwabe, die eine Länge von etwa 180 mm, einen Außendurchmesser von etwa 180 mm und einen Innendurchmesser von etwa 135 mm hat, wird zur Herstellung der einheitlichen exothermen Katalysatorstufe verwendet. Die Wabe wird zur Hälfte in diese Suspension aus einem Mischoxid aus CeO_2 und ZrO_2 (Gewichtsverhältnis 75/25) mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-%, die zuvor in einer Perlenmühle gemahlen worden war, eingetaucht. Die überschüssige Suspension wird durch Ausblasen der Wabe von dem nicht eingetauchten Ende her entfernt. Dadurch wird erreicht, dass die Beschichtung nur die Hälfte der Wabenkanäle bedeckt. Anschließend wird getrocknet und bei 550°C calciniert. Der Vorgang wird wiederholt, bis eine Beschichtungsmenge von 200 g pro Liter Wabenvolumen erreicht ist. Dann wird eine Lösung aus Platintetramminhydroxid und Ammoniumpererrhenat hergestellt, die 8 Gew.-% Platin enthält und ein

Pt/Re-Molverhältnis von 3 hat. Danach wird die Wabe wieder bis zur gleichen Höhe in die Platin-Rheniumlösung getaucht und die Beschichtung damit imprägniert. Nach dem Trocknen wird erneut bei 550°C calciniert. Die Wabe ist nun bis zur Mitte hin mit einem Shift-Katalysator beschichtet.

Anschließend wird ein Pulverkatalysator zur selektiven Methanierung hergestellt. Hierzu wird eine Suspension aus Ammoniummordenit-20 in einer Lösung von Rutheniumnitrosylnitrat hergestellt. Die Rutheniumkonzentration in der Suspension wird so berechnet, dass 2 Gew.-% Ruthenium auf das Trockengewicht des Ammoniummordenits-20 entfallen. Diese Suspension wird sprühgetrocknet und anschließend bei 475°C calciniert. Aus diesem rutheniumhaltigen Oxidpulver wird nun wieder eine wässrige Suspension hergestellt und diese in einer Perlenmühle gemahlen. Dann wird die Wabe umgedreht in die Suspension eingetaucht, so dass die bisher unbeschichtete Hälfte benetzt wird. Es wird wieder so ausgeblasen, dass kein Ruthenium-Katalysator in den Teil der Wabe geblasen wird, der bereits mit Shift-Katalysator belegt ist. Darum wird von der Seite her ausgeblasen, die mit dem Shift-Katalysator belegt ist. Dann wird bei 475°C calciniert.

Auf diese Weise erhält man eine Metallwabe, die die beiden exothermen Reaktionsstufen zur Reinigung von Wasserstoff auf unter 100 ppm CO enthält.

Die so erhaltene Ringwabe kann mit einem Außen- oder Innenmantel versehen werden, wobei in dem Zwischenraum zwischen dem Außen- bzw. Innenmantel und der Ringwabe ein Kühlmedium geführt wird.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, enthaltend
 - a. eine beheizte Dampfreformierstufe (1) mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformer-Produkte;
 - b. mindestens eine der Dampfreformierstufe nachgeschaltete Stufe zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shift-Stufe) (2); und
 - c. eine der (den) Shift-Stufe(n) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe (3), zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte durch selektive Methanisierung,

dadurch gekennzeichnet, dass die Shift-Stufe (2) und die Feinreinigungsstufe (3) als einheitlicher Hohlkörper (exotherme Katalysatorstufe) ausgebildet ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Shift-Stufe (2) ein oder mehrere der folgenden Katalysatoren: Pt und/oder Re auf Metalloxidträgern; und in der Feinreinigungsstufe (3) ein oder mehrere der folgenden Katalysatoren: Ru auf verschiedenen Metalloxidträgern, verwendet werden.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizvorrichtung in der Dampfreformierstufe (1) einen Brenner (4) darstellt, der zweckmäßig zentral im Hohlzylinder der Reformierstufe angeordnet ist.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Querschnittsdicke des hohlzylindrischen Katalysatorkörpers in der einheitlichen exothermen Katalysatorstufe (2, 3) etwa 2 bis 20% des Außendurchmessers des Hohlzylinders beträgt.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb des Hohlzylinders in der die Strömungskanäle begrenzenden Metallfolie zwischen den einzelnen Strömungskanälen vorzugsweise Perforationen vorgesehen sind.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptströmungsrichtung des Wasserstoffs und der Reformer-Produkte innerhalb des Hohlkörpers vorzugsweise im Wesentlichen parallel zu dessen Achse orientiert ist.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Inneren des Hohlkörpers der exothermen Katalysatorstufe (2, 3) mindestens ein Strömungskanal (5) vorgesehen ist, der vorzugsweise einen Ringraum darstellt, durch den die aus der Katalysatorstufe kommenden gasförmigen Produkte strömen.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der exothermen Katalysatorstufe (2, 3) und der Dampfreformierstufe (1) mindestens ein indirekter Wärmeaustauscher (6) vorgesehen ist, durch den das für die

Dampfreformierung erforderliche Wasser im Gegenstrom zu den aus der exothermen Katalysatorstufe (2, 3) kommenden gasförmigen Produkten geführt ist.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die exotherme Katalysatorstufe (2, 3) ein sie von außen umschließendes Strömungszuführungsgehäuse (10) für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufe enthält, wobei das Kühlmedium vorzugsweise Wasser oder einen Kohlenwasserstoff darstellt, die in Dampfform der Dampfreformierstufe zuführbar sind.

10. Gemeinsame exotherme Katalysatorstufe (2, 3), insbesondere für die Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend mindestens eine Stufe zur katalytischen Konvertierung eines Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shift-Stufe) (2) und eine der Shift-Stufe nachgeschaltete Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehaltes der Konvertierungsprodukte durch selektive Methanisierung, dadurch gekennzeichnet, dass die Shift-Stufe (2) und die Feinreinigungsstufe (3) (exotherme Katalysatorstufe) als einheitlicher Hohlkörper ausgebildet ist.

11. Verfahren zur Herstellung der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Wabenkörper über einen Teil seiner Länge in eine Suspension eines Trägermaterials für eine Teilstufe eintaucht, das überschüssige Trägermaterial ausbläst, den Überzug vorzugsweise bei etwa 400 bis 600°C calciniert und auf den calcinierten Träger ein Edelmetall aufbringt, worauf man den noch nicht beschichteten Teil des Wabenkörpers in eine Suspension eines Trägermaterials eintaucht, das überschüssige Trägermaterial aus-

bläst, den Überzug bei etwa 400 bis 600°C calciniert und auf den calcinierten Träger gegebenenfalls ein Edelmetall aufbringt.

Zusammenfassung

Beschrieben wird eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, enthaltend

- a. eine beheizte Dampfreformierstufe (1) mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformer-Produkte;
- b. mindestens eine der Dampfreformierstufe nachgeschaltete Stufe zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shift-Stufe) (2); und
- c. eine der (den) Shift-Stufe(n) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe (3) zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte durch selektive Methanisierung.

Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Shift-Stufe (2) und die Feinreinigungsstufe (3) als einheitlicher Hohlkörper (exotherme Katalysatorstufe) ausgebildet ist.

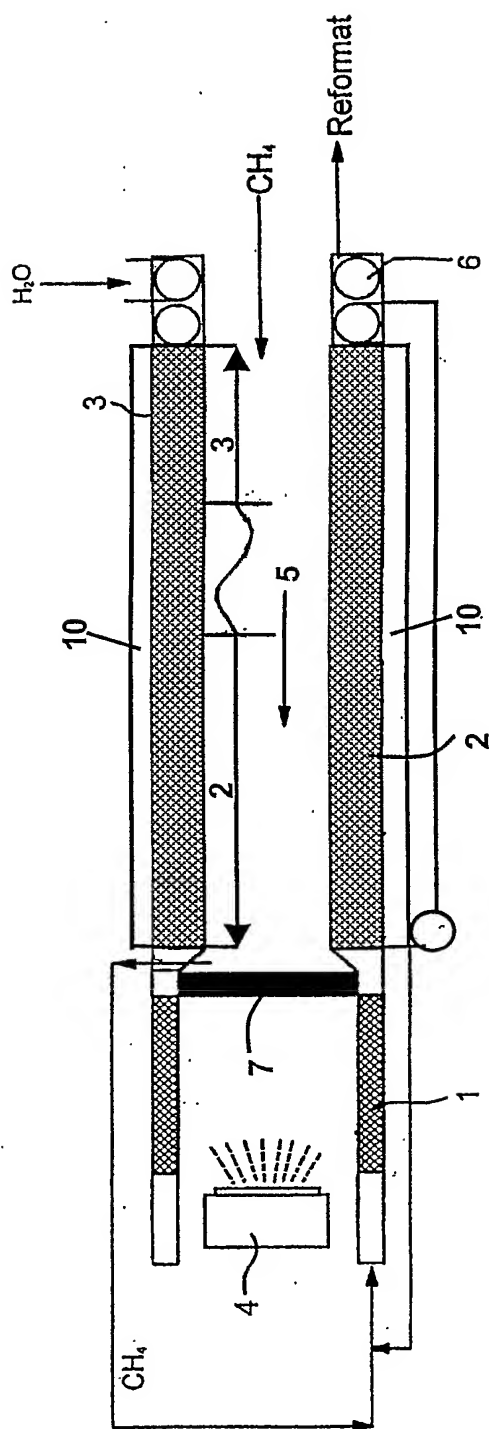


Fig. 1

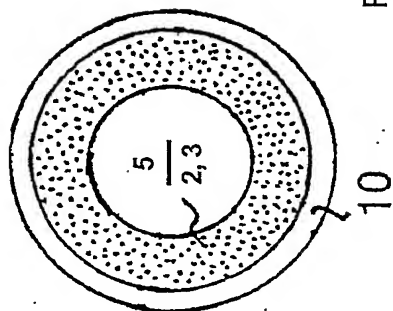


Fig. 2